



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **93697** (13) **C2**
(51) МПК (2011.01)
C09J 5/00
C08G 18/00
C09K 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ОДНОКОМПОНЕНТНА БЕЗВОДНА ПОКРИВНА КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ЩІЛЬНОГО ПОКРИТТЯ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ І ПЛОСКИХ ДАХІВ

1

(21) а200809660
(22) 13.02.2007
(24) 10.03.2011
(86) РСТ/ЕР2007/001236, 13.02.2007
(31) 10 2006 006 974.9
(32) 14.02.2006
(33) DE
(31) 10 2006006 973.0
(32) 14.02.2006
(33) DE
(46) 10.03.2011, Бюл.№ 5, 2011 р.
(72) ДАЙКЕ ГАНС-ДЕТЛЕФ, DE
(73) БОСТІК С.А., FR
(56) DE, 19849817, А1, 04.05.2000
(57) 1. Однокомпонентна безводна покривна композиція, основана на модифікованих силанових полімерах, яка **відрізняється** тим, що складається з суміші поліоксіалкіленів з силановими закінченнями різних в'язкостей у кількості від 20 до 50 мас. %, також містить 30-70 мас. % порошкової крейди, 0,5-5 мас. % висушуючих агентів, 0,1-5 мас. % каталізаторів твердіння, 0,2-5 мас. % прискорювача адгезії.
2. Композиція за п. 1, яка **відрізняється** тим, що як поліоксіалкілен з силановими закінченнями вона містить поліоксипропіленові продукти з метоксіалкілсилановими закінченнями з в'язкістю від 0,1 до 1,0 Па·с, від 5 до 10 Па·с, від 10 до 15 Па·с і/або від 15 до 25 Па·с, що виміряна при 20 °С і з швидкістю зсуву 10 с⁻¹.
3. Композиція за п. 1 або п. 2, яка **відрізняється** тим, що як поліоксіалкілени з силановими закін-

2

ченнями вона містить два поліоксипропіленові продукти з метоксіалкілсилановими закінченнями з в'язкістю від 5 до 10 Па·с і/або від 10 до 15 Па·с, що виміряна при 20 °С і з швидкістю зсуву 10 с⁻¹, у масовому відношенні від 10:1 до 1:5.
4. Композиція за пп. 1-3, яка **відрізняється** тим, що містить висушуючий агент, а саме вінілтриметоксисилан, у кількості від 0,5 до 5 мас. %.
5. Композиція за пп. 1-4, яка **відрізняється** тим, що містить каталізатор твердіння, а саме діацетилацетонат дибутилолова, у кількості від 0,1 до 5 мас. %.
6. Композиція за пп. 1-5, яка **відрізняється** тим, що містить прискорювачі адгезії, а саме аміносили, наприклад амінопропілтриметоксисилан або аміноетиламінопропілтриметоксисилан, у кількості від 0,2 до 5 мас.%.
7. Спосіб виготовлення однокомпонентної безводної покривної композиції для щільного покриття будівельних конструкцій, основаної на модифікованих силанових полімерах за пп. 1-6, який **відрізняється** тим, що у вакуумний міксер завантажують суміш рідких поліоксіалкіленів з силановими закінченнями різних в'язкостей і потім домішують порошкову крейду з вакуумною дегазацією, після чого послідовно індивідуально додають висушуючі агенти, прискорювачі адгезії і каталізатор твердіння і потім суміш повторно дегазують.
8. Застосування однокомпонентної безводної покривної композиції за пп. 1-6 для ущільнення будівельних конструкцій або плоских дахів.

Винахід стосується однокомпонентної безводної покривної композиції для щільного покриття будівельних конструкцій і плоских дахів, базованої на модифікованих силанових полімерах, яка складається з суміші поліоксіалкілену з силановим закінченням, бажано, поліоксипропіленів з метоксіалкілсилановим закінченням різних в'язкостей,

і порошкової крейди, висушуючого агенту, каталізаторами твердіння, прискорювачами адгезії і, за бажання, іншими добавками. Отримана покривна композиція має здатність до твердіння в умовах атмосферної вологості і відрізняється стійкістю до текучості, високою еластичністю, нечутливістю до дії атмосферних факторів, низькою усадкою і ви-

(19) **UA** (11) **93697** (13) **C2**

сокою покривною здатністю не лише на вертикальних, але й горизонтальних поверхнях, а також на переходах між секціями даху.

У галузі будівництва необхідно щільно захищати будівельні конструкції, плоскі дахи і/або компоненти конструкцій, виготовлені з мінеральних або органічних будівельних матеріалів від проникнення води, зокрема, особливо важливим є ущільнення з'єднань або тріщин. Згідно з цими вимогами, на плоскі дахи під час їх встановлення або у випадку ремонту наносять постійні пластикові або в'язкопружні покриття.

Для цього використовують різні ущільнюючі матеріали.

З початку минулого століття для цього використовували бітумні листи. Тепер, однак, цю технологію використовують рідко, оскільки ущільнення кутів, кромок і отворів є важкою процедурою, і навіть ретельне виконання робіт не гарантує відсутності протікань у цих місцях.

Робота з гарячим рідким бітумом або полімерними сумішами дозволяє уникнути цих проблем, але персонал, що виконує покривні роботи, зазнає дії суттєво токсичних викидів. Такі ж проблеми виникають при роботі з бітумними сумішами, що містять розчинник, і з синтетично-гумовими сумішами, і тому ущільнювачі, що містять розчинники, зараз вже майже не використовуються. Базовані на поліуретані одно- або двокомпонентні покривні композиції можуть бути створені без органічних розчинників, але вони містять високотоксичні ізоціанатні сполуки, що ускладнює роботу з ними.

Більш зручними є умови нанесення водних полімерних дисперсій або полімерних емульсій, які наносять щіткою або розпиленням. Однак, ці матеріали висихають достатньо швидко лише при зовнішній температурі вище 15°C. З іншого боку, при температурі висихання вище 20°C вода легко затримується, і це призводить до появи пухирів і місць протікання. Крім того, стабільність водних покривних композицій є низькою, і це потребує накладання двох або більше покриттів одне на одне для отримання достатньої щільності шару і, отже, задовільного захисту від вологості.

Однокомпонентні базовані на силіконі покривні композиції твердіють під дією атмосферної вологості. Найбільш відомими є ацетатні системи, які виділяють оцтову кислоту під час твердіння. Вадой цих систем є недостатня адгезійність до багатьох конструкційних матеріалів і низька покривна здатність. Крім того, стійкість до атмосферних впливів при зовнішньому їх використанні не задовольняє вимогам, прийнятим у центральній Європі.

Приблизно 25 років тому були запропоновані гібридні полімери, які складаються з типових каркасних полімерів, наприклад, поліпропіленоксиду і силанів. Силанові групи тут несуть переважно метоксигрупи, з яких під час твердіння під дією атмосферної вологості вивільняється метанол. У подальшому формуються силанольні групи з поперечними зв'язками.

Ці гібридні полімери або, точніше, преполімери, є у продажу під назвою "модифіковані силанові" полімери. G. Habenicht дає огляд відповідних

технологій у книзі "Kleben", Springer Verlag, 3rd edition, Berlin, 1997.

Слід відзначити у цьому контексті деякі патенти.

У EP 0 824 574 запропоновано використання двокомпонентних щільних покриттів, базованих на поліетерних преполімерах з силановим закінченням, в яких другий компонент забезпечує поперечні зв'язки для преполімерів. Ця система не знайшла широкого застосування внаслідок складності і високих витрат.

У EP 0 442 380 описано контактний адгезив, який складається з поліоксисиланів з силановим закінченням, і спосіб склеювання елементів. Їх придатність як покривних композицій для ущільнення будівельних конструкцій, однак, не є зрозумілою з опису цієї заявки.

У EP 0 342 411 показано, що спеціальні стабілізатори, наприклад, мономерні ізоціанати, наприклад, слід додавати до модифікованих силанових полімерів для зменшення текучості ущільнюючих сполук до прийнятого на практиці рівня. Застосування таких сполук є обмеженим внаслідок їх високої токсичності.

Отже, чисті модифіковані силанові полімери не показали свою придатність як покривних композицій для покривного ущільнення будівельних конструкцій, незважаючи на їх фундаментальні корисні властивості. Загальними причинами цього є складність нанесення, оскільки чисті модифіковані силанові полімери можуть утворювати плівку дуже малої товщини. Збільшення товщини плівки, наприклад, для поверхневого ущільнення, ущільнення з'єднань або тріщин, показало незадовільні результати, оскільки модифіковані силанові полімери твердіють занадто повільно або мають недостатню стійкість до стикання на вертикальних або нахилених поверхнях і тому не забезпечують однорідного водонепроникного покриття.

Задачею винаходу є створення рецептури для однокомпонентної безводної перманентно еластичної покривної композиції без розчинника, призначеної для щільного покриття будівельних конструкцій і/або плоских дахів і базованої на модифікованих силанових полімерах, яка, будучи здатною до самовирівнювання, одночасно має достатньо високу стійкість до стикання, що дозволяє використовувати її для щільного покриття нахилених і/або вертикальних поверхонь.

Цю задачу вирішено застосуванням однокомпонентної безводної покривної композиції, базованої на модифікованих силанових полімерах, яка відрізняється тим, що складається з суміші поліоксисиланів з силановими закінченнями різних в'язкостей у кількості від 20% до 50% (за масою), 30% - 70% (за масою) порошкової крейди, 0,5% - 5% (за масою) висушуючих агентів, 0,1% - 5% (за масою) каталізаторів твердіння, 0,2% - 5% (за масою) прискорювача адгезії, і, за бажання, пігментів, пластифікаторів, заповнювачів, агентів підвищення світлостійкості і теплостійкості у загальній кількості від 0% до 20% (за масою).

Покривна композиція винаходу для щільного покриття будівельних конструкцій лягає дуже добре на всі типи будівельних і/або дахових матері-

алів, наприклад, бетон, деревину, пластики, метали, плетені скловолоконні матеріали і даховий фетр, усуваючи необхідність попередньої ґрунтовки. Усадка є дуже малою і пухирі не виникають. Зовнішнє покриття водовмісними матеріалами з розчинниками є дуже якісним на відміну від такого покриття чистими силіконами. Крім того, покривну композицію згідно з винаходом можна накладати на вологі підложки. Забезпечується перманентна еластичність, що зберігається протягом декількох років. Тривалість еластичності залежить від переважних зовнішніх умов, наприклад, вологості, pH, температури і механічного навантаження.

Твердіння покривної композиції зумовлюється циклом реакцій гідролізу і реакціями конденсації силанових груп. Ініціюючим фактором для цих реакцій є атмосферна волога. Після видалення невеликих кількостей метанолу з метоксигруп утворюється еластична і нерозчинна сітка. Швидкість реакцій можна контролювати доданням каталізаторів твердіння.

Одним з бажаних втілень винаходу є однокомпонентна безводна покривна композиція, базована на модифікованих силанових полімерах, яка відрізняється тим, що як поліоксисилан з силановими закінченнями вона містить поліоксипропіленові продукти з метокси-алкіл-силановими закінченнями, які мають в'язкість від 0,1 до 1,0 Па·с, від 5 до 10 Па·с, від 10 до 15 Па·с і/або від 15 до 25 Па·с (виміряну при 20°C і швидкістю зсуву 10 с⁻¹). Така комбінація двох типів модифікованих силанових полімерів і решти складових рецептури дозволяє отримати будь-яку текучість покривної композиції згідно з винаходом у межах від високої до дуже в'язкої.

Згідно з бажаним втіленням винаходу, використані поліоксисилани з силановими закінченнями містять два поліоксипропілені з метокси-алкіл-силановими закінченнями з в'язкістю від 5 до 10 Па·с і/або від 10 до 15 Па·с (виміряною при 20°C і з швидкістю зсуву 10 с⁻¹) у масовому відношенні від 10:1 до 1:5.

Використання поліоксипропіленів з силановими закінченнями і різними в'язкостями дозволяє отримувати покривні композиції з модифікованих силаном поліоксипропіленових преполімерів згідно з винаходом, з в'язкістю, що визначається молярними масами і/або розподіленням молярних модифікованих силанових поліоксипропіленів. З практичної точки зору середня молярна маса поліоксипропіленових преполімерів з силановим закінченням перед гідролітичним видаленням метоксигруп має лежати у межах від приблизно 1000 до приблизно 30000 г/моль. Отже, в'язкість приблизно 7 Па·с відповідає середній молярній масі приблизно 10000 г/моль, а в'язкість 15 Па·с відповідає середній молярній масі приблизно 25000 г/моль.

Покривна композиція згідно з винаходом, наприклад, визначена вище, з поліоксипропіленів з силановим закінченням, з в'язкістю 5 або 15 Па·с і з масовим відношенням у суміші від 5 до 1 без додання крейди дає продукт з в'язкістю 7 Па·с (20°C, 10с⁻¹).

Згідно з іншим бажаним втіленням, однокомпонентна безводна покривна композиція без роз-

чинника містить 20% - 70% (за масою) порошкової крейди гідрофобізованої стеаратом. Такі крейдові матеріали гідрофобізують типовими стеаратами, наприклад, стеаратом кальцію або стеариновою кислотою. Вміст стеарату має не перевищувати 3%.

Взагалі доданням крейди визначають бажані фізичні і механічні властивості ущільнювальних композицій згідно з винаходом. Додання крейди особливо впливає на міцність зв'язків. У той же час це дозволяє знижувати в'язкість до бажаного рівня.

Розмір часток порошкової крейди може лежати у широких межах і залежить від бажаної товщини плівки. Згідно з винаходом, бажаними є розміри часток порошкової крейди менше 20 мкм, більш бажано, менше 10 мкм.

Оскільки піддання метоксигруп преполімерів з силановим закінченням дії вологи викликає гідроліз і утворення поперечних зв'язків, при виготовленні покривних композицій згідно з винаходом необхідно додавати висушуючий агент з функцією водопоглинання. Це забезпечує можливість тривалого зберігання клейкості і ущільнювальної здатності. Найбільш придатним для цього є вінілтриметоксисилан. Завдяки електронній структурі цієї сполуки, гідроліз метоксигруп проходить значно швидше порівняно з цим процесом в існуючих модифікованих силанових полімерах. Лише після майже повного поглинання висушуючого агента у модифікованих силанових полімерах утворюються поперечні зв'язки. Кількість доданого вінілтриметоксисилану визначається вмістом води в інгредієнтах; на практиці ця кількість становить приблизно 1% (за масою).

Для поліпшення адгезивних властивостей покривної композиції на поверхнях можна додавати прискорювачі адгезії, зокрема, базовані на силані. Бажано додавати 0,2% - 5% (за масою) амінопропілтриметоксисилану або аміноетил-амінопропілтриметоксисилану.

Для прискорення твердіння покривної композиції згідно з винаходом після її нанесення, на стадії виготовлення до неї додають каталізatori конденсації силанолу (каталізatori твердіння). Найбільш придатними є карбоксилати і хелати олова, титану і алюмінію. Найкращим для цього є діацетиласетонат дибутилолова. Масовий вміст каталізатора становить від 0,1% до 5% (за масою), бажано, від 1% до 2% (за масою).

Покривна композиція згідно з винаходом може містити звичайні допоміжні компоненти, наприклад, забарвлювачі, пластифікатори, підвищувачі світлостійкості і заповнювачі у загальній кількості від 0% до 20% (за масою). Прикладами забарвлювачів є діоксид титану, оксид заліза, вугілля або органічні кольорові пігменти.

Як пластифікатори можна використовувати добре відомі сполуки, наприклад, фта-лічні естери, циклогександикарбонові естери або поліпропіленоксиди.

Можна підвищити світлостійкість покривної композиції доданням відповідних стабілізаторів. Найбільш придатними для цього є сполуки відомі як HALS (стерикально блоковані світлостабіліза-

тори), наприклад, біс(2,2,6,6-тетра-метил-4-піперидил)-себакат або сполуки з групи бензотріазолів, наприклад, 2,4-ди-трет-бутил-6-(5-хлоробензотріазол-2-іл)фенол.

Іншими корисними добавками можуть бути тонкомелені заповнювачі, прикладами яких є доломіт, тальк, слюда і барит.

Покривну композицію винаходу виготовляють партіями у вакуумному міксері. Рідкі полімерні компоненти з силановим закінченням (модифіковані силанові полімери) зважують і завантажують у міксер; потім, якщо бажано, додають пластифікатор, пігменти і підвищувачі світлостійкості. Інгредієнти обережно перемішують і потім додають тверді компоненти, звичайно порошкову крейду, з сильним зсувним перемішуванням під слабким вакуумом (приблизно 100 мбар).

Після охолодження суміші до приблизно 50°C або нижче додають висушуючий агент, після чого можуть бути домішані каталізatori твердіння. Оскільки після контакту з повітрям у суміші можуть утворитись газові бульбашки, проводять короткочасну дегазацію.

Описана однокомпонентна безводна покривна композиція без розчинника для щільного покриття будівельних конструкцій або плоских дахів може знайти застосування у технопромисловій галузі, у ручних операціях і для фарбування. Покривну композицію можна наносити щіткою, валиком, покривним ножом або за допомогою звичайного розпилювального обладнання. Вона адгезивно лягає на всі звичайні промислові матеріали, наприклад, метали, дахові фетри, плетені волоконні матеріали, пластики, скло, кераміку і мінеральні конструкційні матеріали. Завдяки контрольованості в'язкості її можна наносити як на вертикальні, так і на горизонтальні поверхні. Грунтування підложки звичайно не є необхідним.

Покривна композиція згідно з винаходом є особливо придатною для щільного покриття будівельних конструкцій і/або плоских дахів як під час будівництва, так і під час ремонтних робіт на плоских дахах. Слід зазначити можливість ущільненого покриття плоских дахів з застосуванням скловолоконної сітки у місцях з підвищеним ризиком розтріскування; іншими прикладами є ущільнення димових з'єднань, куполоподібних дахових ліхтарів верхнього світла і критичних кромкових і кутових зон плоских дахів. Описані покривні композиції є придатними для захисту фундаментів, балконів, терас, штукатурних маяків або флагів від проникнення вологи. Іншим застосуванням є ущільнення з'єднань усіх типів. Прикладами можуть бути розширювальні з'єднання і рухомі з'єднання на плоских дахах або перехідні з'єднання на ущільненнях будівельних конструкцій.

Покривна композиція згідно з винаходом є однокомпонентною системою, яке не містить органічних розчинників, бітуму і води. Час висихання шару товщиною 1,5 мм становить приблизно 24

год. при 20°C і 60%-й відносній вологості. Можна накладати один на один два або більше шарів. Скорочення при твердінні є мінімальним і композицію можна покривати зовнішнім покриттям з вододисперсних покривних матеріалів або покривними матеріалами з розчинниками. Ущільнення мають стійку еластичність і світлостійкість.

Приклади

Приклад 1

10 кг поліоксипропілену, диметокси-метилу з силановим закінченням і з в'язкістю 1 Па-с і 15 кг поліоксипропілену, диметокси-метилу з силановим закінченням і з в'язкістю приблизно 10 Па-с (при 20°C і 10 s⁻¹), 15 кг діізодецил фталату, 1 кг діоксиду титану (пігмент) і 0,25 кг біс(2,2,6,6-тетраметил-4-піперидил)себакату завантажують в евакуаційний планетарний міксер і перемішують інгредієнти до гомогенності під атмосферним тиском. Після цього додають 50 кг гідрофобізованої порошкової крейди з розміром часток (90% часток) менше 10 мкм у вакуумі (50 мбар).

Суміш залишають охолонути до 40°C, впускають повітря і додають 1 кг вінілтриме-токсисилану під атмосферним тиском. Потім додають 0,5 кг амінопропілтріетоксисилану і, нарешті, 0,5 кг діацетилацетонату дибутилолова і суміш перемішують до однорідності і дегазують при 100 мбар.

В'язкість отриманої рецептури - 30 Па-с.

Для випробування отриману покривну композицію наносили покривним ножом на бетонну плиту (В 25) шаром товщиною 1,5 мм і залишали сушитись на 5 днів при 20°C і 60%-й відносній вологості. Дані випробувань наведено у табл. 1.

Приклад 2

20 кг поліоксипропілену, диметокси-метилу з силановим закінченням і з в'язкістю 10 Па-с і 4 кг поліоксипропілену, диметокси-метилу з силановим закінченням і з в'язкістю 20 Па-с (при 20°C і 10 s⁻¹), 10 кг діізодецил фталату, 1 кг вугілля, 0,5 кг діоксиду титану (пігмент) і 0,33 кг біс(2,2,6,6-тетраметил-4-піперидил)себакату завантажують в евакуаційний планетарний міксер і компоненти швидко змішують під атмосферним тиском. Після цього додають 35 кг порошкової крейди з розміром часток (90% часток) менше 15 мкм у вакуумі (50 мбар) і суміш піддають зсувному перемішуванню до гомогенності.

Суміш до температури нижче 50°C, впускають повітря і додають 1,5 кг вінілтриме-токсисилану під атмосферним тиском. Потім додають 0,6 кг амінопропілтріетоксисилану і, нарешті, 0,6 кг діацетилацетонату дибутилолова і суміш перемішують до однорідності і дегазують при 50 мбар.

В'язкість отриманої рецептури - 60 Па-с.

Для випробування матеріал наносили на скловолоконний мат шаром товщиною 1,5 мм і залишали сушитись на 5 днів при 25°C і 60%-й відносній вологості. Дані випробувань наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика	Приклад 1	Приклад 2
Утворення верхньої плівки (хвил.) (20°C, при 60% відносній вологості)	15	15
Адгезивна міцність (МПА)	0,7	1,1
Теплостійкість (°C) згідно з DIN 52123)	70	80
Перекриття тріщин (мм)	7	5
Водостійкість (20°C)	+	+
Коефіцієнт дифузії водних парів	4000	3500
Твердість згідно з Shore A	35	45
Водонепроникність (при 0,4 Н/мм ²)	+	+